

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-114995

(43)Date of publication of application : 24.04.2001

(51)Int.Cl.

C08L 67/02
// (C08L 67/02
C08L 23:26
C08L 23:12
C08L 25:04)

(21)Application number : 11-293704

(71)Applicant : DU PONT MITSUI POLYCHEM CO LTD

(22)Date of filing : 15.10.1999

(72)Inventor : YAMAMOTO SADAHI
HARADA SATOSHI

(54) POLYESTER COMPOSITION EXCELLENT IN IMPACT RESISTANCE AND PRODUCTION METHOD OF POLYESTER MOLDING

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester composition that gives a molding having impact resistance and is suitably used for converting PET flakes recycled from used PET bottles into articles by using the flakes as the polyester component thereof.

SOLUTION: This composition is a polyester composition comprising 100 pts.wt. polyethylene terephthalate (A), 70-20 wt.% low-softening-point impact modifier (B) such as a polymer modified with an unsaturated carboxylic acid compound, wherein it further contains 1-40 pts.wt. modifier (D) of a sea-island structure in which component C forms the continuous phase (sea), and component B forms a discrete phase (islands).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-114995
(P2001-114995A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード [*] (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 J 0 0 2
// (C 0 8 L 67/02		(C 0 8 L 67/02	
23: 26		23: 26	
23: 12		23: 12	
25: 04)		25: 04)	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 10 頁)			

(21) 出願番号	特願平11-293704	(71) 出願人	000174862 三井・デュボンポリケミカル株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
(22) 出願日	平成11年10月15日 (1999. 10. 15)	(72) 発明者	山本 貞樹 千葉県市原市北国分寺台4-7-6
		(72) 発明者	原田 智 千葉県千葉市中央区宮崎町472-2-301
		(74) 代理人	100070493 弁理士 山口 和 (外1名)
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 耐衝撃性に優れたポリエステル組成物及びポリエステル成形品の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 使用済みPETボトルから再生されたPETフレークを再製品化するための、耐衝撃性が付与されたポリエステル組成物の提供。

【解決手段】 ポリエチレンテレフタレート (A) 100重量部に対し、不飽和カルボン酸化合物変性重合体等の低軟化温度の耐衝撃性改良剤 (B) 70~20重量%とポリプロピレン (C) 30~70重量%とからなり、ポリプロピレン (C) が連続相 (海)、耐衝撃性改良剤 (B) が非連続相 (島) を形成する海島構造の改質剤 (D) を1~40重量部を配合してなるポリエステル組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレンテレフタレート (A) 100重量部に対し、低軟化温度の耐衝撃性改良剤 (B) 70～20重量%とポリプロピレン (C) 30～80重量%とからなり、ポリプロピレン (C) が連続相 (海)、耐衝撃性改良剤 (B) が非連続相 (島) を形成する海島構造の改質剤 (D) を1～40重量部を配合してなるポリエステル組成物。

【請求項2】 耐衝撃性改良剤 (B) が不飽和カルボン酸化合物変性重合体であることを特徴とする請求項1記載のポリエステル組成物。

【請求項3】 耐衝撃性改良剤 (B) が不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル又は不飽和カルボン酸無水物0.1～20重量%で変性された、融点又はピカット軟化点が120℃以下のエチレン系又はスチレン系重合体であることを特徴とする請求項2記載のポリエステル組成物。

【請求項4】 ポリプロピレン (C) の融点が140℃以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項5】 ポリエチレンテレフタレート (A) が再生ポリエチレンテレフタレートであることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のポリエステル組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリエステル組成物をそのまま熔融成形することを特徴とするポリエステル成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、PET (ポリエチレンテレフタレート)、特に使用済みPETボトルから再生されたPETフレークを、射出成形及び押出成形にて容易に且つ低コストにて耐衝撃性に優れたPET製品を得る為のポリエステル組成物及びそれを用いたポリエステル成形品の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 PETボトルはしょう油用に採用されて以来、現在ミネラルウォーター等の各種清涼飲料分野の需要拡大で急成長を遂げている。一方、これに伴いPETボトルが大量廃棄され、PETボトルスクラップの処理が環境上大きな社会問題となっており、使用済みPETボトルの再製品化が鋭意検討されている。

【0003】 PETボトルの再製品化に当たっては、使用済みPETボトルを回収後、粉碎、洗浄工程を経て再生PETフレーク (以下単にPETフレーク) とし、これを原料として各種製品が製造される。このPETフレークは熟履歴等によって低分子化していること、洗浄工程によって多量的水分を含んでいること、フレーク状であるため成形機への食い込みが悪いことなどから成形が難しく、PETフレークのみでは品質的に不安定で脆い製品しか得られない。これに加えて、加水分解を受けや

すいため、通常実施されるPETフレークの乾燥工程 (ホッパードライヤーにて140℃前後で4時間程度) を省略すると加水分解が起こり、極めて耐衝撃性の低い製品しか得られず、通常のプラスチック製品の用途としては使用が困難である。

【0004】 このようなことから、仕きり材、洗剤用ボトル、ドレスシャツ等、一部の用途で行なわれているPETフレークの再生品の成形においては、PETフレークに対し、表面を結晶化処理したバージンPET (ペレット) を40～60%程度配合し、これを130～160℃のホッパードライヤーで同時乾燥後 (PETフレークは延伸結晶化のため表面結晶化処理は不要)、成形する手法がとられているが、この方法では、ほぼ同量のバージンPETが用いられるので、PETフレークを有効にリサイクルする方法とは言えず、また得られた製品の耐衝撃性も不十分なものである。

【0005】 一方、熟履歴を経て低分子化したPETフレークから耐衝撃性のある製品を得る手法として、ポリエステルに有効な耐衝撃性改良剤を配合する成形方法が行なわれている。ポリエステルに有効な耐衝撃性改良剤は特公昭59-28223号公報等で既に知られているように、ポリエステルと化学反応を伴うような化合物をグラフト、あるいは共重合したゴム状ポリマーが用いられている。特に効果のあるものとしてはオレフィン系、並びにスチレン系ブロックポリマーをベースとした、(メタ) アクリル酸グリンジル、あるいはその他の α 、 β -不飽和カルボン酸化合物をグラフト、或いは共重合した重合体である。

【0006】 このような耐衝撃性改良剤とPETフレークとのコンパウンディングは、通常ベント付の押出機を用いて行われ、得られたペレットは、PET乾燥温度でブロッキングしないように一旦、全量を表面結晶化処理し、これを再乾燥し成形する方法がとられているが、この場合は再押し出しによる分子量低下が起こり、少量の耐衝撃性改良剤の添加では耐衝撃性が不十分となり易く、且つコンパウンディングのコストがかさみ製品単価も高いものとなる。

【0007】 耐衝撃性改良剤の添加によるPETフレークの再製品化にあたって製造上、最も容易で安価な方法は、これらの反応性耐衝撃性改良剤とPETフレークとのドライブレンド配合による直接成形である。この場合、PETフレークの加水分解抑制のため、乾燥工程は必須であるが、前記した耐衝撃性改良剤は軟化温度、融点が低いため、PETフレークに配合し同時乾燥するとブロッキングを起こし大きな塊となるために、この製造方法はとれなかった。

【0008】 前記問題解決の手段として、PETフレークに耐衝撃性改良剤を多量に配合した所謂マスターバッチを調製し、これをPETフレークに配合する方法も提案されている。この方法によれば、確かにPETフレー

クとの同時乾燥は可能となるが、調製したPETベースのマスターバッチにおいても表面結晶化処理は必須である。またこの場合、マスターバッチ調製の際、PETフレックと耐衝撃性改良剤との反応性が過度となりやすく、ゲル化によるマスターバッチの分散性の問題及び押出ストランドの安定的な引き取りが難しいなど製造上の問題も抱えている。

【0009】マスターバッチの成分として、PETの代わりにエンジニアリングプラスチックであるナイロン、PPO（ポリフェニレンオキサイド）、POM、PC（ポリカーボネート）、PBT（ポリブチレンテレフタレート）などの高耐熱樹脂でマスターバッチを調製する方法も考えられるが、ナイロン、PPO、POMは本質的にPETと極めて相溶性が悪く、耐衝撃性が低下してしまう。またPC、PBTはPETとの相溶性は良好であるが、高価で且つPETフレックとエステル交換反応を起こし、それによって耐衝撃性改良剤がランダムコポリマーとなり、着色が起こり、且つ耐衝撃性が低下するという問題があり、滞留時間の長い射出成形や押出成形では、このエステル交換反応の制御が困難である。

【0010】本発明者はこのような現状に鑑み、前記エンジニアリングプラスチックに比較し、耐熱レベルは低い但し価格的に安価である汎用のポリプロピレンをマスターバッチの成分樹脂として用い、これで軟化温度、融点の低い耐衝撃性改良剤を包含することによって耐熱性を上げ、PETフレックと同時に乾燥でき、ドライブレンドにより耐衝撃性の優れた再生PET組成物を得る方法を試みた。

【0011】ポリプロピレンとポリエステル及び耐衝撃性改良剤からなる組成物は、例えば、特開昭61-60744号公報並びに特開昭61-60746号公報等で提案されている。この提案はポリプロピレンとポリエステル及びエポキシ基含有の組成物であるが、ポリプロピレン配合量が多く、ポリエステル主体で検討されたものではない。また、この提案はポリエステルとしてポリブチレンテレフタレートが主として検討されたものであり、全てバージンポリエステルを使用したもので、再生PETの回収、再製品化を目的としたものではない。そして、三成分のブレンド方法は、従来法と同様に、ポリプロピレン、ポリエステル、耐衝撃性改良剤を一括してベント付押出機で熔融混練しコンパウンドしたものであり、マスターバッチ方式によらないこのような方法は、前記したように乾燥時のブロッキング現象等の問題がある。

【0012】このように、これまでに知られているPETフレックの再製品化の方法はいずれもPETフレックの大量消費が期待できないものであり、ポリエステル及び耐衝撃性改良剤をドライブレンドにて検討された例はなく、コンパウンディング工程におけるコストアップが避けられない方法であり、これらの方法によっては、ポ

リプロピレンやポリスチレンのような安価な製品を得ることはできない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明の発明者らは、ポリプロピレンをベースとし、マスターバッチ方式により、あらかじめ低軟化温度の耐衝撃性改良剤とポリプロピレンとを特定の比率で配合して、ポリプロピレンが連続相（海）、耐衝撃性改良剤が非連続相（島）を形成する海島構造の改質剤を調製し、これをポリエステルに特定量配合して、ポリエステルを主体とする組成物とすることにより上記の問題点を解決し、表面結晶化処理が不要であり、ドライブレンドにより容易に耐衝撃性の優れたポリエステル組成物が得られ、使用済みポリエステルから優れた再生製品が得られることを見出した。

【0014】

【課題を解決する為の手段】すなわち本発明はポリエチレンテレフタレート（A）100重量部に対し、低軟化温度の耐衝撃性改良剤（B）70～20重量%とポリプロピレン（C）30～80重量%とからなり、ポリプロピレン（C）が連続相（海）、耐衝撃性改良剤（B）が非連続相（島）を形成する海島構造の改質剤（D）を1～40重量部を配合してなるポリエステル組成物である。

【0015】また本発明は上記ポリエステル（A）と改質剤（D）をドライブレンドにて配合し、同時乾燥しそのまま熔融成形する事を特徴とするポリエステル成形品の製造方法に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明組成物におけるポリエチレンテレフタレートは、テレフタル酸単位とエチレングリコール単位とからのみ誘導されるもののみならず、少量の共重合成分を含むものであってもよい。このような共重合成分は、例えば単量体の20モル%以下、好ましくは10モル%以下の割合で含まれていてもよい。共重合成分の1例として、例えば、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸のような芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸のような脂環式ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸のような脂肪族ジカルボン酸、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコールのような脂肪族ジオール、シクロヘキサジメタノールのような脂環式ジオールを例示することができる。また、少量の3官能性以上のポリカルボン酸やポリオールが共重合されたものであってもよい。

【0017】本発明は、使用済みPET製品を回収して得られた再生PETフレックに耐衝撃性を付与することができるので、再生PETのリサイクル方法として特に有用であるが、バージンPETに対しても本発明を適用することによって、耐衝撃性の改良や離型性の改良、成形サイクルの向上等の効果を与えることができる。

【0018】本発明において改質剤(D)を調製する為のポリプロピレン(C)は、立体特異性触媒の存在下で重合して得られるプロピレン単独重合体又はプロピレンを主体とするプロピレンと他の α -オレフィン、例えばエチレンとの共重合体である。上記重合体にあつては、 α -オレフィン含量が、通常30モル%以下程度のものであり、ランダム共重合体やブロック共重合体であってもよい。

【0019】ポリプロピレンのMFRに関しては特に限定はないが、(B)成分との海島構造におけるマトリックスをポリプロピレンとするためには、230℃、2160g荷重におけるMFRが0.1~100g/10分、特に2~90g/10分のものを使用するのが好ましい。

【0020】また融点に関してはDSCによる測定温度で130~165℃のものが使用できるがPETフレークの乾燥温度を考慮すると140℃以上、特に150℃以上のものが好ましい。

【0021】本発明において改質剤を構成する耐衝撃性改良剤(B)は、不飽和カルボン酸化合物で変性された重合体、特に(メタ)アクリル酸グリシジル等の不飽和カルボン酸化合物0.1~20重量%で変性されたエチレン系、スチレン系等の重合体が好ましい。

【0022】ここに、変性された重合体とは、不飽和カルボン酸化合物による重合体のグラフト変性、あるいは不飽和カルボン酸化合物とのランダム共重合体のいずれも包含される。ベースとなる重合体は特に限定されないが、特にエチレン系、スチレン系重合体が好適である。

【0023】ランダム共重合体としては、エチレンとアクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等の不飽和カルボン酸、あるいはその無水物、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル等の不飽和カルボン酸エステルとの二元共重合体、あるいは三元共重合体が挙げられ、より具体的にはエチレン・アクリル酸メチル(EMA)、エチレン・メタクリル酸メチル(EMMA)、エチレン・アクリル酸エチル(EEA)、エチレン・アクリル酸nブチル(EnBA)、エチレン・グリシジルメタクリレート(EGMA)、エチレン・アクリル酸nブチル・グリシジルメタクリレート(EnBAGMA)、エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸等の共重合体を挙げることができる。

【0024】また、上記エチレン・不飽和カルボン酸共重合体を金属イオンで中和して得られたアイオノマーを用いることもできる。不飽和カルボン酸としてはアクリル酸またはメタクリル酸が好ましい。アイオノマーを製造するための金属イオン種としては、リチウム、ナトリウム、カリウムのようなアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムのようなアルカリ土類金属及び亜鉛、銅、コバルト、ニッケルなどの金属が用いられる。中和度は20~90モル%が好ましい。

【0025】また不飽和カルボン酸化合物による重合体

のグラフト変性物を用いる場合、重合体としてはエチレン系重合体及びスチレン系重合体が好適に用いられる。エチレン系重合体としては、ポリエチレン、エチレン・プロピレン共重合体ゴム(EPR)、プロピレン・エチレン共重合体ゴム(PER)、エチレン・ブテン共重合体ゴム(EBR)、エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体ゴム(EPR)等、スチレン系重合体としては、SBS、SEBS、SIS、SEPS等のブロックポリマーをベースポリマーとし、これに無水マレイン酸等でグラフト変性したものが好ましい。

【0026】変性重合体中の不飽和カルボン酸化合物の量は、グラフト変性、ランダム共重合体いずれの場合でも0.1~20重量%が好ましい。

【0027】上記不飽和カルボン酸化合物で変性された重合体は融点、或いはビカット軟化点120℃以下で、好ましくは10℃以上の重合体である。即ち融点、或いは融点の測定が困難な場合はビカット軟化点を測定し、そのいずれかが120℃以下であれば本発明の耐衝撃性改良剤として使用することができる。融点、ビカット軟化点のいずれもが120℃を超えるものは弾性率が高くなり、衝撃吸収能力が低くなるため、使用に適さない。また融点、或いはビカット軟化点が10℃以下の重合体は、製造上、ハンドリング上好ましくない。

【0028】本発明において改質剤を調製する場合のポリプロピレン(C)と耐衝撃性改良剤(B)の配合比率は、ポリプロピレン30~80重量部に対し、耐衝撃性改良剤70~20重量部、好ましくはポリプロピレン40~70重量部、耐衝撃性改良剤60~30重量部である。ポリプロピレンの配合割合が上記範囲より少ないと、ポリプロピレンを連続相(海)とする海島構造になり難く、そのため耐熱性がなくなりPETフレークの乾燥時に融着(ブロッキング)しホッパードライヤー等での同時乾燥が困難となる。また耐衝撃性改良剤の配合割合が上記範囲より少ないとPETに対する耐衝撃改良効果が小さくなり好ましくない。両者のブレンドは、押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの混練機を使用して行なうことができる。

【0029】ポリプロピレンと耐衝撃性改良剤を配合して得られた上記改質剤の、ポリエステルに対する配合比率は、ポリエステル100重量部に対し改質剤1~40重量部、好ましくは2~30重量部である。ポリエステルの量が上記範囲より少ないとPETの耐熱性、機械的強度が低下し、且つPETスクラップを大量消費するという本来の目的を達成することができない。また改質剤の量が多くなることにより、フローマークや層状剥離など製品外観の悪いものとなる。一方、改質剤の配合量が上記範囲より少ない場合は耐衝撃性の小さいものしか得られない。

【0030】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の熱可塑性樹脂や添加剤を配合するこ

とができる。このような添加剤の例としては、例えば酸化防止剤、熱安定剤、耐候安定剤、光安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、帯電防止剤、可塑剤、難燃剤、発泡剤、顔料、染料、無機充填剤、補強繊維などをあげることができる。

【0031】本発明組成物は、ポリプロピレンと耐衝撃性改良剤とを配合して得られた改質剤とPETフレックとを一旦、タンブラーでドライブレンド後、この配合物を140～150℃で4～5時間程度乾燥することにより得られる。このようにして得られた組成物は、PETの融点以上の温度に設定された射出成形機または押出成形することができる。乾燥を成形機のホッパードライヤーで乾燥すればそのまま射出成形又は押出成形により各種製品が得られる。

【0032】

【発明の効果】本発明によれば、耐衝撃性改良剤のマスターバッチ化が容易であり、且つPETベースで作製したマスターバッチのように手間のかかる表面結晶化処理が不要である。マスターバッチはポリプロピレンが連続相（海）、耐衝撃性改良剤（B）が非連続相（島）を形成する海島構造の組成物であり、ドライブレンドによ

り、耐衝撃性改良剤のブロッキング等のトラブルもなく、容易に再生PETフレックに配合することができる。かくして得られたポリエステル組成物は品質的に安定で耐衝撃性、剛性、耐薬品性に優れた再生PET製品を得る事ができる。製品は低コストであるため、現在ポリプロピレンやポリスチレン等の汎用プラスチックを原料とする工業用品、一般雑貨、真空成形品等の広い分野に適用が可能である。またこれにより、大量廃棄されているPETボトルスクラップを有効に再製品化することができ、環境問題解決に貢献する点で極めて有用である。

【0033】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明する。尚、実施例、比較例に使用した各種重合体の種類及び組成物の物性評価方法は下記の通りである。

【0034】1. 原料重合体

(A) ポリエチレンテレフタレート

下記表1記載のバージンPET及び再生PETフレックを用いた。

【0035】

【表1】PET

種 類	記号	グレード名	固有粘度
バージン	PET①	三井PET(株)製 J026 (ホモPET)	IV=0.72
再生PET	PET②	市販PETボトルを粉砕化しフレック状にしたもの	IV=0.68

【0036】(B) 耐衝撃性改良剤

下記表2記載の6種の耐衝撃性改良剤を用いた。

※

※【0037】

【表2】

記号	内容及びグレード名	MFR (190℃×2.16kg)	融点 (DSC) ℃	VICAT 軟化点 ℃
E①	E-nBA-GMA 共重合体	12	74	42
E②	日本石油化学樹脂製 レクスパール RA3050 E-GMA 共重合体	3	107	91
E③	住友化学樹脂製 ボンダイン AX8390 EEA-MAH 共重合体	7	67	38
E④	日本油脂樹脂製 モディバー A4400 EGMA-g-AS (EGMA/AS 比: 70/30)	0.3	—	87
E⑤	MAH-g-EBR (MAH グラフト量 0.5%)	2.1	69	55
E⑥	旭化成樹脂 タフテック M1911 MAH-g-SEBS (S/EB 重量比: 30/70)	≒4 (200℃×5kg)	—	46
E⑦	三井・デュポンポリケミカル(株)製 "ハイミラン" (EMAA 15wt%, Zn 中和)	0.9	88	62

(注1) VICAT軟化点(℃)測定法: JISK7206 (荷重1kg、昇温温度50℃/H、1mm侵入)

(注2) ポリマーの名称

1) EnBAGMA: エチレン・アクリル酸ノルマルブチル・グリシジルメタクリレート共重合体

2) EGMA: エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体

3) EEA-MAH: エチレン・エチルアクリレート・無水マ

レイン酸ランダム共重合体

4) EGMA-g-AS: アクリロニトリル・スチレングラフト-エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体 (GMA 含量15wt%, AS含量30wt%)

5) MAH-g-EBR: 無水マレイン酸グラフト-エチレン・ブテン-1共重合体 (三井化学(株)製タフマーA4085を用い、特公昭56-9925号公報記載の方法を参考にして製

造)

6) MAH-g-SEBS: 無水マレイン酸グラフト-エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体 (酸価: 2 (mgC H₃ONa/g))

【0038】 (C) ポリプロピレン及びその他のマスタ *

*一バッチ調製用ベース重合体

下記表3記載の2種のポリプロピレン及び比較のためPETを用いた。

【0039】

【表3】 マスターバッチ調製用ベースポリマー

種 類	記号	グレード名	MFR g/10min (230℃) ASTM D1238	融点 ℃ (DSC)
ブロック PP	PP①	(株) グランドポリマー製 J705	10	164
ホモ PP	PP②	(株) グランドポリマー製 J105	11	165
PET	PET③	三井PET(株)製 J135	—	260

【0040】 2. 物性評価方法

(1) 分散性 (モルフォロジー) 観察

試験片を-100℃に冷却、超ミクロトーム (REICHERT社製) にて0.1μm厚さの切片を作成、ルテニウム染色後、電界放出形走査電子顕微鏡 (日立製作所製S-4700) で分散状態を観察し、ポリプロピレンと耐衝撃性改良剤のいずれが連続相、非連続相を形成しているを確認した。

【0041】 (2) 引張強度

JIS K 7113 引張速度50mm/min, JIS 1号試験片、標線間50mm

【0042】 (3) 曲げ弾性率

ASTM D 790 曲げ速度5mm/min

【0043】 (4) ノッチ付IZOD衝撃強度

JIS K 7110 試験片厚み1/8インチ (ノッチ1/10インチ)

試験温度23℃

【0044】 (5) デュポン衝撃強度

試験片2mm平板、ポンチ撃芯半径1/4インチ

測定温度23℃及び-10℃における破壊率50%のエネルギーを求めた。

【0045】 [実施例1] ポリプロピレンとしてPP① (株) グランドポリマー製 J705ブロックPP)、耐衝撃性改良剤としてE① (エチレン・アクリル酸ノルマルブチル・グリシジルメタクリレート共重合体) を60:40重量部の割合で配合し、30mmφ2軸押出機 (L/D=32) にて温度190℃、スクリュウ回転数200rpmで熔融混練し改質剤を調製した。次いで、バージンPETであるPET③ (三井PET(株)製 J025) をサタケ棚段乾燥機にて温度150℃で表面結晶化処理して得られたペレットと上記改質剤とを95:5重量部の割合でドライブレンド後、ホッパードライヤー (カワタ除湿乾燥機) にて140℃×5時間乾燥した。これを東芝IS-100E (型締力100トン) にてシリンダー温度280℃、金型温度30℃、背圧20kg/cm²にて射出成形を行い、物性測定用の試験片を作製した。これを用いて上記2. 記載の方法により各種物性を測定した。結果を表4に示す。得られた成形品

の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0046】 [実施例2] 実施例1においてPET①と改質剤との配合比を90:10重量部に代えた以外は実施例1と同様にして試験片を作製し物性評価を行なった。結果を表4に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0047】 [実施例3] 実施例1においてバージンPET①の代わりに、使用済みのPETボトルから粉碎しフレーク状にしたPET② (延伸結晶化の為、表面結晶化処理は行なわず) を用いた以外は実施例1と同様にして、改質剤を90:10重量部の割合でドライブレンド後、ホッパードライヤーにて乾燥物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0048】 [実施例4] ポリプロピレンとしてホモPPであるPP② (株) グランドポリマー製 J105) を用い、これと耐衝撃性改良剤E① (エチレン・アクリル酸ノルマルブチル・グリシジルメタクリレート共重合体) を55:45重量部の割合で配合し、実施例1と同様にして両者を熔融混練し改質剤を調製した。次いで、実施例1と同様に再生PET②と上記改質剤とを90:10重量部の割合でドライブレンド後、ホッパードライヤーにて乾燥し、射出成形して物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0049】 [実施例5] 実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE② (エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体) を用いた以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0050】 [実施例6] 実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE③ (エチレン・アクリル酸エチル・無水マレイン酸共重合体、住友化学 (株) 製) ボン

ダインAX8390”）を用いた以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表5に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0051】〔実施例7〕実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE④（エチレン・グリシジルメタクリレート共重合体のアクリルニトリルスチレングラフト物、日本油脂（株）製”モディパーA4400”）を用いた以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表5に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0052】〔実施例8〕実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE⑤（エチレン・ブテン-1共重合体の無水マレイン酸グラフト物、）を用いた以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表5に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0053】〔実施例9〕実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE⑥（エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体の無水マレイン酸グラフト物、価価2mgCH₃ONa/g）を用いて、改質剤を調製し、PET②と改質剤を90：10重量部の割合で配合した以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表5に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0054】〔実施例10〕実施例4において、耐衝撃性改良剤E①の代わりにE⑦（エチレン・メタクリル酸共重合体のZn中和物）を用いて、改質剤を調製し、PET②と改質剤を90：10重量部の割合で配合した以外は実施例4と同様にして物性測定用の試験片を作製した。結果を表5に示す。得られた成形品の外観は良好で耐衝撃性も良く、ホッパードライヤーでのブロッキングは全くなかった。

【0055】〔比較例1〕サタケ棚段乾燥機を用いPET①を150℃で2時間加熱し表面の結晶化処理を行なった。これをホッパードライヤーにて140℃×5時間乾燥し、東芝IS-100（型締力100トン）にてシリンダー温度280℃、金型温度30℃、背圧5kg/cm²にて射出成形を行い、物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示す。耐衝撃性改良剤を添加せず、表面の結晶化処理だけをして得られた成形品は、外観は良好であったが実施例1及び2で得られた製品に比べ、

耐衝撃性が低いものであった。

【0056】〔比較例2〕実施例3で用いた再生PET②をそのままホッパードライヤーにて140℃×5時間乾燥し、比較例1と同条件で、物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示す。耐衝撃性改良剤を添加せず、乾燥しただけで成形して得られた成形品は、外観は比較的良好であるものの、各種耐衝撃性改良剤を添加した実施例3～9の再生PETに比べて耐衝撃性が低いものであった。

10 【0057】〔比較例3〕耐衝撃性改良剤E①（エチレン・アクリル酸ノルマルブチル・グリシジルメタクリレート）を、マスターバッチ方式をとらず、そのまま、再生PET②とE①とを90：10重量部の割合でドライブレンド後、ホッパードライヤーにて140℃×5時間乾燥した。乾燥終了後、成形を開始しようとしたが耐衝撃性改良剤が融着しブロッキングを起こしたため成形が不可能であった。

20 【0058】〔比較例4〕実施例3において、PP①とE①との混合割合を20：80重量部とした以外は、実施例3と同様にして改質剤を調製し、再生PET②と上記改質剤とを90：10重量部の割合でドライブレンド後、ホッパードライヤーにて140℃×5時間乾燥した。乾燥終了後、成形を開始しようとしたが、PETフレークと改質剤がブロッキングを起こし成形が不可能であった。

30 【0059】〔比較例5〕改質剤マスターバッチ調製のためのベース重合体としてポリプロピレンの代わりにバージンPET③（三井PET（株）製J135）を用い、耐衝撃性改良剤E②（エチレン・グリシジルアクリレート）を60：40重量部の割合で配合し、30mmφ2軸押出機（L/D=32）にて温度270℃、スクリュウ回転数200rpmで熔融混練を行なった。しかし、混練物は架橋ぎみでストランド切れが多発し、マスターバッチ化が不可能であった。

40 【0060】〔比較例6〕耐衝撃性改良剤を配合しないPP①のみを、表面結晶化処理を施したPET①に、90：10重量比の割合で配合した。次いで、ホッパードライヤーにて140℃×5時間乾燥後、これを実施例1と同条件で物性測定用の試験片を作製した。結果を表4に示した。得られた成形品にはフローマーク及びピーリング現象（相剥離）が見られ、またポリプロピレンだけでは耐衝撃性改良効果は見られず、耐衝撃性は極めて悪かった。

【0061】

【表4】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
PET (A)		PET①	PET①	PET②	PET②	PET②
(D)	耐衝撃性改良剤 (B)	E①	E①	E①	E①	E②
	ポリプロピレン (C)	PP①	PP①	PP①	PP②	PP①
	(C) / (B) 重量比	60/40	60/40	60/40	55/45	55/45
分散性観察	連続相	C	C	C	C	C
	非連続相	B	B	B	B	B
(A) : (D) 配合比		95 : 5	90 : 10	90 : 10	90 : 10	90 : 10
ホッパードライヤーでのブロッキング状態		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
引張強度 (降伏) MPa (破断) % 伸び		48 24< 300<	46 24< 300<	45 24< 300<	46 24< 300<	46 24< 300<
曲げ弾性率 (MPa)		2,207	2,194	2,203	2,220	2,225
ノッチ付 IZOT 衝撃強度 23℃ MPa		56	70	62	58	60
デュボン衝撃強度 23℃ -10℃		300< 200	300< 210	300< 85	300< 65	300< 65
製品外観		良好	良好	良好	良好	良好

【0062】

【表 5】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
PET (A)		PET②	PET②	PET②	PET②	PET②
(D)	耐衝撃性改良剤 (B)	E③	E④	E⑤	E⑥	E⑦
	ポリプロピレン (C)	PP①	PP①	PP①	PP①	PP①
	(C) / (B) 重量比	55/45	55/45	55/45	55/45	55/45
分散性観察	連続相	C	C	C	C	C
	非連続相	B	B	B	B	B
(A) : (D) 配合比		90 : 10	90 : 10	90 : 10	90 : 10	90 : 10
ホッパードライヤーでの ブロッキング状態		問題なし	問題なし	問題なし	問題なし	問題なし
引張強度 (降伏) MPa (破断) % 伸び		45 24< 300<	45 24< 300<	45 24< 300<	45 24< 300<	45 24< 300<
曲げ弾性率 (MPa)		2,205	2,270	2,185	2,190	2,201
ノッチ付 IZOD 衝撃強度 23℃ MPa		57	60	61	59	57
デュボン衝撃強度 23℃ -10℃		300< 65	300< 70	300< 75	300< 75	300< 63
製品外観		良好	良好	良好	良好	良好

【0063】

【表 6】

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
PET (A)		PET①	PET②	PET②	PET②	—	PET①
(D)	耐衝撃性改良剤 (B)	無添加	無添加	E①	E①	E②	なし
	改質用ベース重合体 (C)			なし	PP②	PET③	PP①
	(C) / (B) 重量比	—	—	0/100	20/80	60/40	100/0
分散性観察	連続相	—	—	—	B	C	—
	非連続相	—	—	—	C	B	—
(A) : (D) 配合比		100 : 0	100 : 0	90 : 10	90 : 10	—	94 : 6
ホッパードライヤーでの ブロッキング状態		問題なし	問題なし	ブロッキ ング	ブロッキ ング	—	問題なし
引張強度 (降伏) MPa (破断) % 伸び		59 24 100	61 26< 300<	—	—	—	53 24< 300<
曲げ弾性率 (MPa)		2,498	2,520	—	—	—	2,301
ノッチ付 IZOD 衝撃強度 23℃ MPa		35	28	—	—	—	33
デュボン衝撃強度 23℃ -10℃		157 45	130 10	—	—	—	45 18
製品外観		良好	良好	—	—	—	不良

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J002 BB07X BB07Z BB08X BB08Z
BB12Y BB12Z BB14Z BB15Z
BB21X BB21Z BB23X BB23Z
BN06X BN06Z BN14X BN14Z
BN21X BN21Z CF061 GC00
GG00 GM00